

PATENTE DE INVENCION

F-4906.



1074

COFF

429575

# Memoria Descriptiva

sobre:

PROCEDIMIENTO PARA LA COPOLIMERIZACION DE ETILENO Y UNA  
ALFA-OLEFINA.

=====

*Solicitante:* UNIROYAL, INC., entidad norteamericana, residente en  
1230 Avenue of the Americas, New York, N.Y. 10020,  
EE.UU. de A.

=====

Esta invención se relaciona con la preparación de cauchos de copolímeros de etileno-alfa-olefina, en especial copolímeros de etileno-propileno, y en particular se relaciona con la regulación del peso molecular de tales cauchos.

5



Los copolímeros sintéticos cauchutosos de etileno-  
alfa-olefinas, son unos materiales importantes y valiosos, en  
especial las formas insaturadas, vulcanizables con azufre, de  
tales copolímeros que contienen, copolimerizado en los mismos,  
5 un dieno no conjugado además del etileno y alfa-olefina. La  
invención se relaciona con una mejora en un método altamente  
preferido para producir dichos copolímeros, empleando un cata-  
lizador soluble basado en un haluro de alquilaluminio y una  
sal de vanadio.

10 A pesar de que tal sistema catalítico posee grandes  
ventajas, ha sido deseable sin embargo mejorar aún más el mé-  
todo de polimerización. En particular, ha sido conveniente pro-  
porcionar un modo de regular el peso molecular del polímero,  
de modo que se pueda obtener un material de peso molecular in-  
15 ferior y de fácil procesabilidad. En la polimerización de  
coordinación aniónica, el peso molecular del polímero produci-  
do es normalmente alto, con frecuencia demasiado alto incluso  
para las aplicaciones convencionales como caucho (por ejemplo,  
peso molecular demasiado elevado para lograr una buena proce-  
20 sabilidad en el molino). El peso molecular puede variarse  
normalmente en cierto grado cambiando los parámetros de poli-  
merización, tales como tipos de catalizador y cocatalizador,  
concentración de catalizador, concentración de monómeros y  
temperatura de polimerización. La magnitud de la reducción del  
25 peso molecular obtenida, a partir de estos cambios, es normal-  
mente bastante pequeña, y con frecuencia se afecta de modo ad-  
verso el rendimiento y calidad del producto. Otra forma de re-  
ducir el peso molecular comprende el empleo del llamado regula-  
dor del peso molecular el cual, cuando se añade a la polimeri-  
30 zación, reduce el peso molecular, de forma prometedora sin que



tenga ningún efecto adverso sobre la cantidad o calidad del producto polimérico. Basicamente, existen dos factores que gobiernan el grado de regulación del peso molecular obtenible a partir de un determinado regulador del peso molecular. El primer factor es el tipo de regulador. Ciertos reguladores, en virtud de su modo de operación, son simplemente más eficaces que otros tipos de reguladores. El segundo factor es la concentración a la cual se puede emplear el regulador. Algunos reguladores tienden a cortar la polimerización cuando se emplean a elevados niveles, mientras que otros, como el hidrógeno, se pueden emplear a niveles extremadamente altos sin que tengan un efecto adverso sobre la polimerización. Este último hecho permite la obtención de un elevado grado de regulación del hidrógeno. Los copolímeros líquidos de etileno-propileno se pueden obtener utilizando este tipo de avance, como se describe en la Patente holandesa 68,03332, Sun Oil Co., de 8 de marzo de 1.967. Igualmente, se utilizó un sistema similar para producir los llamados copolímeros de etileno-propileno-diciclo pentadieno, de bajo peso molecular, "casi líquidos". Esta invención proporciona nuevos reguladores desusualmente activos y hace posible la producción de copolímeros verdaderamente líquidos, incluyendo tanto terpolímeros como copolímeros vinarios.

Los reguladores de esta invención pueden emplearse como tales o se pueden usar en combinación con un segundo regulador tal como hidrógeno. Con ciertos sistemas catalíticos esta combinación de modificador/hidrógeno es particularmente eficaz como regulador. La totalidad de la regulación del peso molecular obtenida a partir de este tipo de combinación, procede practicamente del regulador y no del hidrógeno, pero este



último se puede emplear para conseguir otra regulación o reducción del peso molecular y también, en ciertos casos, la mejora de la eficacia del catalizador.

5                   Según la presente invención, se ha encontrado que ciertos aceleradores de la vulcanización con azufre son capaces de regular la copolimerización de etileno y otra alfa-olefina, con o sin un polieno copolimerizable, mediante el sistema catalítico soluble, convencional, basado en un haluro de alquilaluminio y una sal de vanadio. Más particularmente, la  
10                   invención está basada en el descubrimiento de que ciertos (a) fosforoditioatos, (b) ditiocarbamatos y (c) ditiocarbonatos, constituyen unos eficaces reguladores de la copolimerización.

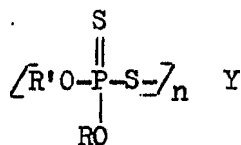
15                   Debe resaltarse que el sistema catalítico empleado en la invención es del tipo soluble (es decir, soluble en los monómeros y/o en los disolventes usuales empleados como medios de polimerización, por ejemplo hexano), distinguiéndose de los sistemas catalíticos insolubles o heterogéneos. El haluro de alquilaluminio, que forma el sistema catalítico junto con la  
20                   sal de vanadio, puede ser un haluro de dialquilaluminio, un dihaluro de monoalquilaluminio o un sesquihaluro de alquilaluminio, en donde el grupo alquilo puede tener de 1 a 10 átomos de carbono, tal como metilo, etilo, propilo, etc. El halógeno de estos compuestos de alquilaluminio es normalmente cloro,  
25                   si bien se pueden emplear bromo u otro halógeno. Entre las sales de vanadio que pueden ser empleadas, se encuentran los haluros, oxihaluros, alcóxidos y acetilacetatos de vanadio. Ejemplos específicos de estos compuestos son: tricloruro de vanadio, tetracloruro o bromuro de vanadio, oxidicloruro de vanadio,  
30                   oxitricloruro de vanadio, vanadatos de trialquilo (espe-



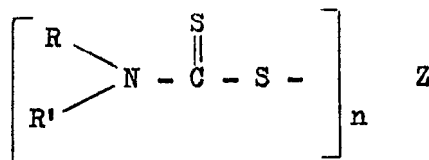
5 cialmente aquellos en donde el grupo alquilo contiene de 1 a  
12 átomos de carbono, por ejemplo vanadato de tri-n-butilo),  
acetilacetato de vanadilo o vanadio, y similares, así como  
10 compuestos basados en mezclas de más de un compuesto de los  
tipos anteriores, tales como halovanadatos de dialquilo (por  
ejemplo clorovanadato de dibutilo) y dihalovanadatos de alqui-  
lo (por ejemplo, diclorovanadato de butilo). En muchos casos,  
las sales de vanadio preferidas son oxitricloruro de vanadio,  
acetilacetatos de vanadilo o vanadio, vanadatos de trialqui-  
15 lo inferior (en donde los grupos alquilo contienen de 1 a 4  
átomos de carbono) y halovanadatos, especialmente clorovana-  
datos (mono y dicloro). Como en la práctica convencional, la  
relación molar de aluminio a vanadio es normalmente de por lo  
menos 4:1 y usualmente de 10:1 aproximadamente. Se pueden em-  
20 plear relaciones superiores, tales como 20:1, 35:1 e incluso  
más elevadas. Si se desea, pueden emplearse relaciones muy  
elevadas de aluminio a vanadio (por ejemplo, 200:1 ó más),  
especialmente en aquellos casos en donde la concentración de  
la sal de vanadio es muy pequeña.

20 Los aceleradores de la vulcanización con azufre,  
que pueden emplearse como reguladores en la presente invención  
pueden ser:

(a) un fosforditioato de fórmula:

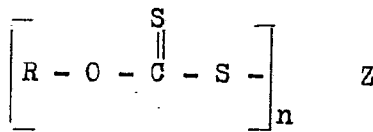


25 (b) un ditiocarbamato de fórmula:





ó (c) un ditiocarbonato de fórmula:



Considerando en primer lugar los fosforoditioatos  
(a) R y R' en la fórmula establecida, iguales o diferentes,  
5 pueden ser, por ejemplo, un grupo alquilo (tal como metilo, etilo, butilo, hexilo, octilo, dodecilo u octadecilo), un grupo cicloalquilo (tal como ciclopentilo, ciclohexilo o ciclooctilo), un grupo arilo (tal como fenilo, tolilo, xililo, nonilfenilo, naftilo), un grupo aralquilo (tal como bencilo, feniletilo, fenilbutilo o naftiletilo) o similares. Los grupos R y  
10 R' no tienen porque ser grupos orgánicos distintos y separados sino que pueden constituir también un di-radical, tal como trimetileno, 2,2-dimetiltrimetileno, tetrametileno o pentametileno. Y puede ser un átomo de metal de los Grupos IB (cobre, plata, oro), IIB (zinc, cadmio, mercurio), IIIB (escandio, itrio)  
15 IVB (titanio, zirconio, hafnio), VB (vanadio, niobio, tántalo) VIB (cromo, molibdeno, tungsteno), VIIB (maganeso, tecnecio, renio), VIIIB (hierro, cobalto, níquel), IIIA (aluminio, galio, indio, talio) y IVA (germano, estaño, plomo) de la Tabla Periódica, mientras que n depende naturalmente del estado de valencia del átomo metálico particular en cuestión. En el caso de  
20 estos fosforoditioatos, Y puede ser también hidrógeno, tal como en hidrogenofosforoditioato de O,O-dietilo, hidrogenofosforoditioato de O,O-diisopropilo e hidrogenofosforoditioato de  
25 O,O-2,2-dimetiltrimetileno. Algunos ejemplos de fosforoditioatos metálicos son O,O-dietilfosforoditioato de zinc, O,O-dipentilfosforotioato de zinc, O,O-dietilfosforoditioato de cromo (III), O,O-dietilfosforoditioato de níquel (II), O,O-dietil-



fosforoditioato de cobalto (III), O,O-dietilfosforoditioato de  
cobre (II), O,O-dineopentilfosforoditioato de zinc, O,O-dici-  
clopentilfosforoditioato de zinc, O,O-diciclohexilfosforodi-  
tioato de zinc, O,O-dibencilfosforoditioato de zinc y O,O-di-  
fenetilfosforoditioato de zinc.

Los reguladores (a) preferidos son las sales de zinc;  
sin embargo, la sal de zinc no tiene porque añadirse al reac-  
tor como una entidad distinta, sino que puede prepararse in  
situ por reacción de una sal de zinc no reguladora, tal como  
estearato de zinc o un haluro de zinc, con un hidrogenofosfo-  
roditioato O,O-disustituído, tal como hidrogenofosforoditio-  
ato de O,O-dietilo.

Con relación a los reguladores ditiocarbonatos de  
fórmula (b), R, R' y n pueden tener los mismos significados  
anteriormente definidos para los fosforoditioatos (a), y Z  
puede ser un átomo de metal como los definidos en el caso (a).  
Algunos ejemplos típicos del tipo (b) son: N,N-dimetilditio-  
carbamato de zinc, N,N-dibutilditiocarbamato de zinc, N-n-oc-  
tadecil-N-isopropilditiocarbamato de zinc, N-n-octadecil-N-  
isopropilditiocarbamato de hierro (III), N-n-octadecil-N-iso-  
propilditiocarbamato de cobre (II), N-n-octadecil-N-isopropil-  
ditiocarbamato de cromo (III), N-n-octadecil-N-isopropilditio-  
carbamato de níquel (II), N,N-dibutilditiocarbamato de níquel  
(II), N,N-pentametilenoditiocarbamato de zinc, N-etil-N-fenil-  
ditiocarbamato de zinc y N,N-dibencilditiocarbamato de zinc.

Algunos de estos ditiocarbonatos metálicos con gru-  
pos alquilo de cadena corta, tienden a no ser tan solubles como  
sería deseable en los disolventes hidrocarbonados no polares,  
tales como hexano o benceno. La solubilidad de estos ditiocar-  
bamatos se puede incrementar sustancialmente mediante el empleo



de un agente acomplejante, tal como piridina, bencilamina o n-butilamina, según describen G. M. C. Higgins y B. Saville J. Chem. Soc. 2817 (1963). Estos complejos 1/1 son al menos equivalentes al compuesto ditiocarbamato principal no acomplejado, en términos de capacidad reguladora.

Los reguladores preferidos del tipo (b) son los ditiocarbamatos de zinc en donde R y R' son grupos alquilo con 4 a 10 átomos de carbono.

En los reguladores del tipo ditiocarbonato del grupo (c), R, Z y n pueden ser definidos como anteriormente. Algunos ditiocarbonatos típicos son: O-butilditiocarbonato de zinc, O-etilditiocarbonato de zinc, O-ciclohexilditiocarbonato de zinc, O-etilditiocarbonato de cromo (III), y O-etilditiocarbonato de níquel (II).

En función de la estructura exacta del regulador y del grado de regulación de peso molecular deseado, éstos reguladores se emplean frecuentemente a un nivel de 0,05 a 5 veces el nivel del catalizador de vanadio (sobre una base molar). El nivel preferido reside normalmente entre 0,5 y 1,5 veces la concentración molar de la especie catalítica de vanadio.

Algunos de los reguladores empleados en esta invención, tal como hidrogenofosforoditioato de O,O-2,2-dimetiltrimetileno, son activadores catalíticos (es decir, incrementan la eficacia del catalizador), mientras que otros, tales como O,O-bis(4-metil-2-pentil)fosforoditioato de zinc ó N,N-dibutilditiocarbamato de zinc, pueden funcionar como activadores bajo ciertas condiciones específicas de polimerización, en particular polimerizaciones en donde se emplean niveles de catalizador muy bajos. Además de ser reguladores y activadores, los reguladores de esta invención, cuando se emplean en combinación



con otros reguladores tal como hidrógeno o mediante una elección apropiada de cocatalizador de haluro de alquilaluminio, pueden dar una distribución de peso molecular muy estrecha o muy ancha (en otras palabras, proporcionan distribuciones de peso molecular más anchas o más estrechas que las obtenidas en ausencia de cualquier regulador).

Otro factor que afecta a la procesabilidad de los terpolímeros es el grado de ramificación de cadena larga. Cuando se emplea un dieno policíclico como termonómero, existe una tendencia indeseable a la formación de ramificaciones de cadena larga durante la polimerización, con el resultado de que los elastómeros son difíciles de procesar. La pobre procesabilidad de los tipos diénicos cíclicos convencionales de EPDM (caucho de terpolímero de etileno-propileno-dieno no conjugado) se manifiesta en los tiempos de molturación excesivamente largos necesarios para formar una banda continua en un molino de caucho, pobres características de extrusión y similares.

La mejora conseguida en la procesabilidad (linealidad) por la presencia de algunos de estos aceleradores de la vulcanización desde el inicio de la terpolimerización según la invención, se manifiesta en el tiempo de molienda significativamente reducido necesario para formar una banda continua del caucho de terpolímero en un molino, con la consecuente economía, eficacia y facilidad de combinación y conformado. La linealidad incrementada (baja ramificación de cadena larga) del producto de la presente invención, se puede expresar como un número denominado "índice de ramificación", el cual a su vez se puede calcular a partir de los valores medidos de la viscosidad a esfuerzo cortante cero (véase Tokita et al., Rubber Chemistry and Technology, Vol. 42, No. 2, Junio 1969, p. 944)



y de la viscosidad intrínseca. El índice de ramificación "I.R.", viene dado por la expresión  $I.R. = \log_{10} (\eta_0) - 4,39 \log_{10} (V.I.) - 5,06$  en donde  $\eta_0$  es la viscosidad a esfuerzo cortante cero (expresada en poises, medida a 130°C) y V.I. es la viscosidad intrínseca (expresada en decilitros por gramo, medida en tetralina a 135°C).

Los copolímeros de etileno-propileno preparados mediante los métodos aquí descritos son de un interés particular como aditivos de aceites lubricantes, en especial como mejoradores del índice de viscosidad. Los terpolímeros líquidos o sólido-líquidos, se pueden preparar utilizando estos reguladores de peso molecular de combinaciones de estos reguladores de peso molecular y otros reguladores convencionales, tal como hidrógeno. Estos materiales se pueden emplear como adhesivos, sellantes, compuestos de calafateado y pegamentos.

En general, los elastómeros líquidos cubren una amplia gama de viscosidades en masa. Con frecuencia, un elastómero líquido se define como aquel que puede ser bombeado o vertido a una temperatura razonable. En términos de cantidades medibles, esta definición se toma normalmente para representar un elastómero con una viscosidad Brookfield de 1500 poises o menos a temperaturas que van desde la ambiente (por ejemplo, 25°C) hasta 100°C. Los métodos sintéticos descritos en esta invención son lo suficientemente versátiles para que puedan producir copolímeros líquidos de etileno-propileno (copolímeros vinarios saturados o terpolímeros insaturados) de varias viscosidades en la gama de 25 a 100°C.

Una de las ventajas de los elastómeros líquidos (copolímeros de bajo peso molecular) es que los agentes de curado se pueden dispersar fácilmente en la formulación combina-



5 da mediante mezclado a mano o mediante otra simple instalación de mezclado mecánico. Esta ventaja es más significativa en aquellos casos en donde el sistema de curado es operado a temperatura ambiente o a una temperatura ligeramente por encima de la ambiente. Ejemplos de tales sistemas de curado son los siguientes: a) quinondioxima/PbO<sub>2</sub>; b) halometilfenol/ZnO; c) azufre acelerado; d) quinondioxima/N-haloamida (solicitud copendiente No. de Serie 225.641, S.I. Cantor, presentada el 11 de febrero de 1.972); y e) ácido trihaloisocianúrico (solicitud copendiente No. de Serie 325.907, Perkins, presentada el 22 de enero de 1.973).

15 Los terpolímeros líquidos, curables, de etileno-alfa-olefina-dieno se pueden emplear como adhesivos, compuestos de calafateado, sellantes y coagulantes plastificantes. Los terpolímeros líquidos y los copolímeros binarios de etileno-alfa-olefina se pueden utilizar también como pegamentos, plastificantes, o lubricantes en donde el curado no constituye una necesidad esencial.

20 Debe entenderse que la presente invención es aplicable a la producción de copolímeros de etileno y por lo menos otra alfa-olefina (por ejemplo, propileno, 1-buteno, 1-octeno, etc.), de fórmula CH<sub>2</sub>=CHR en donde R es un grupo alquilo de 1 a 12 átomos de carbono, con o sin al menos un polieno copolimerizable, especialmente un dieno, en particular un dieno no conjugado, o bien una diolefina de cadena abierta tal como 1,4-hexadieno o bien un dieno cíclico tal como dicitolopentadieno, biclodonadieno, los alquiliden norbornenos (por ejemplo, 5-metileno-2-norborneno, 5-etilideno-2-norborneno, 5-propilideno-2-norborneno), etc. Los terpolímeros preferidos 25 contienen de 1 a 25 % aproximadamente (más preferiblemente de 30



un 2 a un 25 %) en peso de un dieno no conjugado, tal como diciclo-pentadieno o similar; la porción restante del terpolí-  
mero contiene propileno (u otra alfa-olefina) y etileno en  
una relación en peso del orden de 15/85 a 85/15 aproximadamen-  
te. Los copolímeros binarios de etileno-propileno tienen la  
misma relación en peso de propileno y etileno que los terpo-  
límeros.

La polimerización se efectúa convenientemente en un  
disolvente, si bien no es esencial añadir un disolvente. Los  
monómeros a polimerizar pueden servir como disolvente. En ge-  
neral, se pueden emplear los disolventes normales para la po-  
limerización aniónica de coordinación. Estos incluyen hidro-  
carburos aromáticos (por ejemplo, benceno, tolueno o xileno),  
hidrocarburos alifáticos (por ejemplo, hexano o heptano), clo-  
robenceno, tetracloroetileno y cualquier otro disolvente iner-  
te que no destruya al catalizador. La temperatura no es críti-  
ca y puede ser como en la práctica convencional, por ejemplo  
de 0 a 100°C.

Por otra parte, el procedimiento puede ser idéntico  
al empleado en la práctica convencional en lo que se refiere  
a detalles tales como tipo de instalación de polimerización,  
presión, concentración de catalizador, proporción de cataliza-  
dor a cocatalizador y similares, pudiéndose llevar a cabo  
continua o discontinuamente. Se puede utilizar una adición in-  
crementada de ingredientes. En una polimerización continua,  
el compuesto de organoaluminio, el regulador y el compuesto  
de vanadio se pueden añadir como alimentaciones separadas a  
la solución monomérica. En una polimerización discontinua, un  
procedimiento preferido comprende la combinación del compuesto  
de organoaluminio y del regulador en presencia de por lo menos



una porción de los monómeros y ulterior adición del compuesto de vanadio.

Los ejemplos siguientes servirán para ilustrar con mayor detalle la práctica de la invención.

5

EJEMPLO 1

10

15

20

25

30

Este ejemplo demuestra el uso de 0,0-bis(4-metil-2-pentil)fosforoditioato de zinc como regulador. El reactor empleado es un autoclave de cristal, seco, de 4,5 litros, equipado con un manómetro, termómetro, tubo de entrada de gas, agitador, empaquetadura de caucho para la inyección líquida y un serpentín de refrigeración interno unido a una fuente externa de refrigeración. En este reactor se introducen 2500 ml de n-hexano seco a 30°C, 15 mmoles de sesquicloruro de etilaluminio (abreviado como EASC) como una solución al 25 % en peso en hexano, y 6 ml de 5-etilideno-2-norborneno (abreviado como ENB). Se alimenta al reactor propileno gaseoso a una presión interna de 2,1 kg/cm<sup>2</sup> relativos, a una temperatura de 30°C. La presión se lleva entonces a 3,5 kg/cm<sup>2</sup> relativos alimentando etileno. A continuación se añaden 0,27 ml de 0,0-bis(4-metil-2-pentil)fosforoditioato de zinc, representando esta cantidad 0,6 mmoles. Entonces, se añaden 2 mmoles de oxitricloruro de vanadio como una solución al 10 % en volumen de hexano. Se añade un incremento adicional de 2 ml de ENB al reactor, 10 minutos después de la adición del oxitricloruro de vanadio. La reacción se deja avanzar durante 30 minutos mientras se mantiene la temperatura en 30°C y la presión en 3,5 kg/cm<sup>2</sup> relativos alimentando etileno y propileno en una relación molar de 1/1. Transcurridos 30 minutos, se termina la polimerización por adición de 2 ml de polipropilenglicol (peso molecular 2000 aproximadamente). El terpolímero se precipita



añadiendo la mezcla de reacción a 3000 ml de isopropanol conteniendo 0,4 % en peso del antioxidante 2,2'-metilénbis(4-metil-6-t-butilfenol). El polímero se seca durante la noche bajo vacío a 40°C. El rendimiento es de 86,4 g de polímero conteniendo 47 % en peso de propileno; índice de yodo 13,6; viscosidad intrínseca 1,39 (todas las viscosidades intrínsecas aquí expresadas se representan en decilitros por gramo en tetralina a 135°C), índice de ramificación 0,89.

La repetición del ejemplo sin la adición del 0,0-bis(4-metil-2-fenil)fosforoditioato proporciona 105,5 g de terpolímero conteniendo 46 % en peso de propileno, índice de yodo 14,7; viscosidad intrínseca 2,74, índice de ramificación 1,56. Este ejemplo se resume en la Tabla I, junto con otros ejemplos, en donde la columna A representa el control sin (0,0-bis(4-metil-2-pentil)fosforoditioato de zinc (designado como regulador R1 en la Tabla I) y la columna B representa la práctica de la invención.

#### EJEMPLOS 2 y 3

Estos ejemplos ilustran el empleo de 0,0-bis(4-metil-2-pentil)fosforoditioato de zinc (regulador R1) en la preparación de terpolímeros de etileno-propileno-diciclopentadieno (abreviados como DCPD) y copolímeros binarios de etileno-propileno, respectivamente. El procedimiento fue idéntico al del ejemplo 1 a excepción del dieno. Los resultados se resumen en la Tabla I.

#### EJEMPLO 4

Este ejemplo demuestra el empleo de 0,0-bis(4-metil-2-pentil)fosforoditioato de zinc como regulador, reemplazándose el cocatalizador EASC del ejemplo 1 por cloruro de diisobutilaluminio (abreviado DIBAC). Las concentraciones de catali



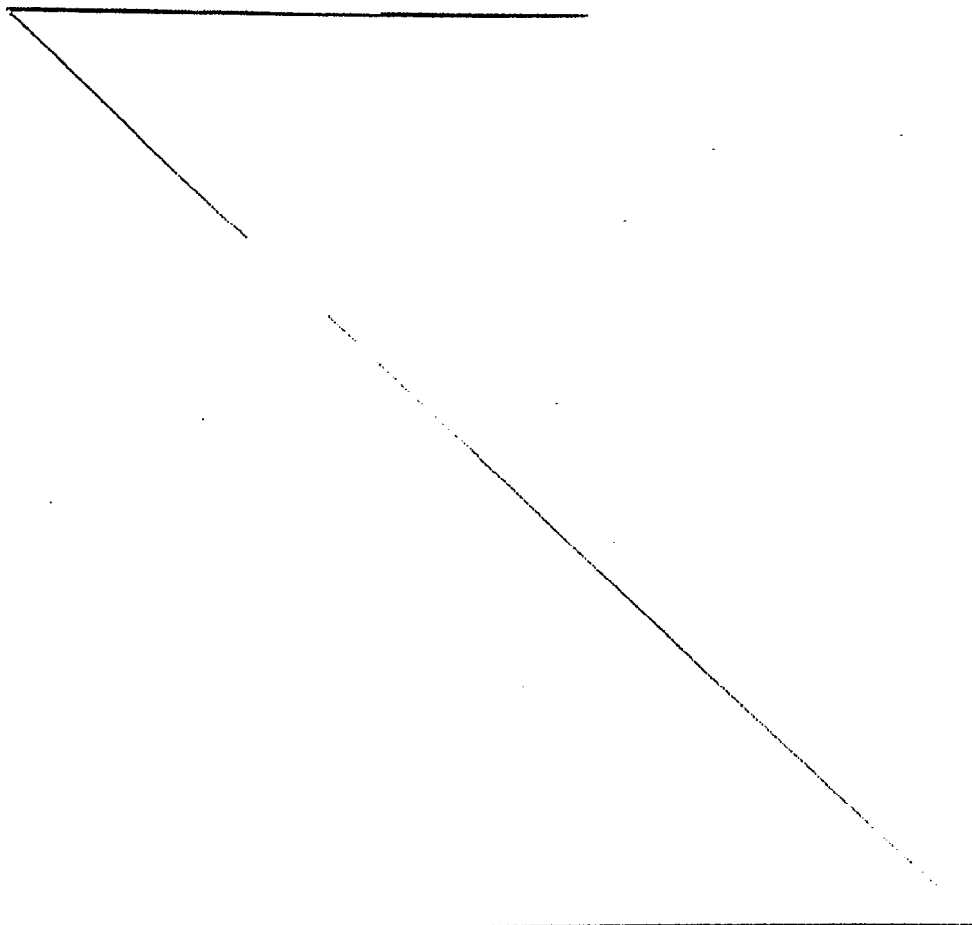
zador y cocatalizador fueron también ligeramente superiores a las empleadas en el ejemplo 1, y se utilizó una concentración superior de regulador (1,5 mmoles), pero por lo demás el procedimiento experimentado de este ejemplo fue idéntico al del ejemplo 1. Los resultados se muestran en la Tabla I.

5

EJEMPLOS 5 y 6

Estos ejemplos ilustran el empleo de O,O-dietilfosforoditioato de níquel (II) y cromo (III) como reguladores (designados en la Tabla I como reguladores R2 y R3 respectivamente) con EASC como cocatalizador, empleando el procedimiento experimental del ejemplo 1. Ambos compuestos actúan como reguladores del peso molecular del sistema terpolímero. Los resultados se muestran en la Tabla I.

10



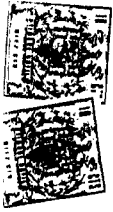


TABLA I

REGULACION DE LA COPOLIMERIZACION EP CON FOSFORODITIOATO

Ejemplo:	1		2		3		4		5		6	
	A	B	A	B	A	B	A	B	A	B	A	B
<u>COCATALIZADOR (mmoles de aluminio)</u>												
EASC	30	30	30	30	30	30	30	50	30	30	50	30
DIBAC												
<u>CATALIZADOR (mmoles)</u>												
VOGL3	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	5,0	2,0	2,0	5,0	2,0
DIENO	ENB	ENB	DCPD	DCPD	NADA	NADA	ENB	ENB	ENB	ENB	ENB	ENB
<u>REGULADOR (mmoles)</u>												
R1	-	0,6	-	0,6	-	0,6	-	1,5	-	1,05	-	-
R2	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,64
R3	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
RENDIMIENTO, g.	105,5	86,4	95,1	86,3	90,0	58,0	109,6	77,8	79,3	66,0	66,0	66,0
INDICE DE YODO	14,7	13,6	8,6	-	48	50	16,3	18,7	8,3	16,0	16,0	16,0
PROPILENO, % en peso	46	47	47,76	39	2,56	1,35	56	45	43	44	44	44
V.I.	2,74	1,39	2,76	1,91	2,56	1,35	3,29	1,89	2,16	2,34	2,34	2,34
INDICE DE RAMIFICACION	1,56	0,89	3,00	1,92	-	-	-	-	-	-	-	-

.....

TABLA I

REGULACION DE LA COPOLIMERIZACION EP CON FOSFORODITIOATO

Ejemplo:	1		2		3		A
	A	B	A	B	A	B	
<u>COCATALIZADOR (mmoles de aluminio)</u>							
EASC	30	30	30	30	30	30	50
DIBAC							
<u>CATALIZADOR (mmoles)</u>							
VOCl <sub>3</sub>	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	5,0
DIENO	ENB	ENB	DCPD	DCPD	NADA	NADA	ENB
<u>REGULADOR (mmoles)</u>							
R1	-	0,6	-	0,6	-	0,6	-
R2	-	-	-	-	-	-	-
R3	-	-	-	-	-	-	-
RENDIMIENTO, g.	105,5	86,4	95,1	86,3	90,0	58,0	109,6
INDICE DE YODO	14,7	13,6	8,6	-	-	-	16,3
PROPILENO, % en peso	46	47	47	39	48	50	56
V.I.	2,74	1,39	2,76	1,91	2,56	1,35	3,29
INDICE DE RAMIFICACION	1,56	0,89	3,00	1,92	-	-	-



4		5	6
A	B		
		30	30
50	50		
5,0	5,0	2,0	2,0
ENB	ENB	ENB	ENB
-	1,5	-	-
-	-	1,05	-
-	-	-	0,64
109,6	77,8	79,3	66,0
16,3	18,7	8,3	16,0
56	45	43	44
3,29	1,89	2,16	2,34
-	-	-	-



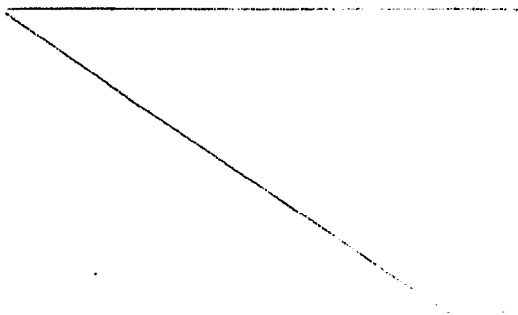
EJEMPLOS 7, 8 y 9

5 Estos ejemplos ilustran el empleo de N,N-dibutilditiocarbamato de zinc como regulador (designado en la Tabla II como Regulador R4) siguiendo los procedimientos de los ejemplos 1, 2 y 3 respectivamente, excepto que el 0,0-bis(4-metil-2-pentil)fosforoditioato de zinc (R1) fue reemplazado por N,N-dibutilditiocarbamato de zinc (R4). Los datos se resumen en la Tabla II.

EJEMPLOS 10 - 14

10 Estos ejemplos ilustran otros ditiocarbamatos como reguladores según la invención. En estos ejemplos, el procedimiento fue practicamente el mismo que en el ejemplo 1. Los resultados se resumen en la Tabla II, en donde el Regulador R4 es N,N-dibutilditiocarbamato de zinc, R5 es N,N-dibutilditiocarbamato de cobre (II), R6 es N-n-octadecil-N-isopropilditiocarbamato de hierro (III), R7 es N-n-octadecil-N-isopropilditiocarbamato de plomo (II) y R9 es N,N-dibutilditiocarbamato de cadmio.

15



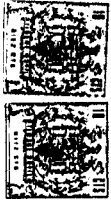


TABLA II  
REGULACION DE LA COPOLIMERIZACION EP

Ejemplo:	7		8		9		10	11	12	13	14
	A	B	A	B	A	B					
DIENO	ENB	ENB	DCPD	DCPD	NADA	NADA	ENB	ENB	ENB	ENB	ENB
REGULADOR	-	R4	-	R4	-	R4	R5	R6	R7	R8	R9
REGULADOR (mmoles)	-	0,35	-	0,35	-	0,69	2,0	2,0	1,0	1,0	1,0
RENDIMIENTO, g.	105,5	101,1	95,1	78,5	90,0	109,6	75,5	63,7	63,9	86,8	90,0
INDICE DE YODO	14,7	10,7	8,6	7,8	-	-	13,6	16,3	14,7	11,8	13,4
PROPIENO, % en peso	46	43	47	-	48	50	-	-	-	-	-
V.I.	2,74	1,79	2,76	1,26	2,56	1,38	1,84	1,74	2,41	1,74	1,89
INDICE DE RAMIFICACION	1,56	0,95	3,00	1,29	-	-	-	-	-	-	-

.....

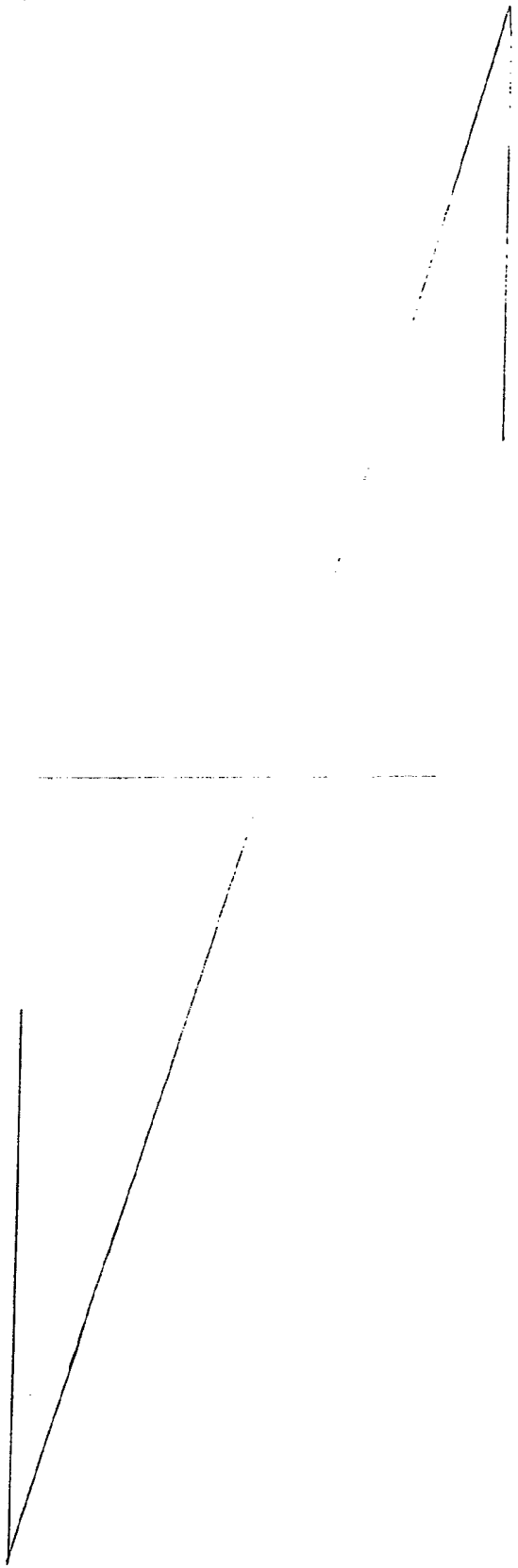


TABLA II  
REGULACION DE LA COPOLIMERIZACION EP

Ejemplo:	7		8		9		10
	A	B	A	B	A	B	
DIENO	ENB	ENB	DCPD	DCPD	NADA	NADA	ENB
REGULADOR	-	R4	-	R4	-	R4	R5
REGULADOR (mmoles)	-	0,35	-	0,35	-	0,69	2,0
RENDIMIENTO, g.	105,5	101,1	95,1	78,5	90,0	109,6	75,5
INDICE DE YODO	14,7	10,7	8,6	7,8	-	-	13,6
PROPILENO, % en peso	46	43	47	-	48	50	-
V.I.	2,74	1,79	2,76	1,26	2,56	1,38	1,84
INDICE DE RAMIFICACION	1,56	0,95	3,00	1,29	-	-	-



<u>10</u>	<u>11</u>	<u>12</u>	<u>13</u>	<u>14</u>
ENB	ENB	ENB	ENB	ENB
R5	R6	R7	R8	R9
2,0	2,0	1,0	1,0	1,0
75,5	63,7	63,9	86,8	90,0
13,6	16,3	14,7	11,8	13,4
-	-	-	-	-
1,84	1,74	2,41	1,74	1,89
-	-	-	-	-



EJEMPLOS 15-17

Estos ejemplos ilustran otros compuestos que funcionan como reguladores según el método de esta invención. En estos ejemplos, el procedimiento fue prácticamente el mismo que en el ejemplo 1. Los resultados se indican en la Tabla III, en donde el Regulador R10 es O-butilditio-carbonato de zinc, R11 es hidrogenofosforoditioato de O,O-2,2-dimetiltrimetileno y R12 es hidrogenofosforoditioato de O,O-dietilo.

EJEMPLO 18

Este ejemplo describe la preparación in situ de O,O-dialquilfosforoditioato de zinc y su empleo como regulador. El procedimiento fue similar al del ejemplo anterior (es decir, ejemplo 17) excepto que en la adición al regulador hidrogenofosforoditioato de O,O-dietilo, se añadieron también al reactor 0,63 g de estearato de zinc antes de la inyección del oxitricloruro de vanadio (esto es indicado como Regulador R13 en la Tabla III). La Tabla III resume los datos de estos experimentos de polimerización en la columna encabezada por 18A. El grado de regulación obtenido en este ejemplo, medido por la viscosidad intrínseca, fue sustancialmente superior al del ejemplo anterior 17, pero comparable al obtenido a partir de O,O-bis(4-metil-2-pentil)fosforoditioato de zinc (Regulador R1) al mismo nivel, como se muestra en la columna 18B de la Tabla III. El estearato de zinc (Regulador R14), incluso a niveles muy elevados, no tiene por sí mismo ningún efecto sobre la viscosidad intrínseca, tal y como se muestra por los datos de la columna 18C de la Tabla III.



TABLA III

REGULACION DE LA COPOLIMERIZACION EP

Ejemplo:	<u>15</u>	<u>16</u>	<u>17</u>	<u>18</u>		
				<u>A</u>	<u>B</u>	<u>C</u>
DIENO	ENB	ENB	ENB	ENB	ENB	ENB
REGULADOR	R10	R11	R12	R13	R1	R14
REGULADOR (mmoles)	2,0	3,0	2,0	1,0	1,2	7,1
RENDIMIENTO, g.	114,2	113,8	82,8	114,0	82,3	66,8
INDICE DE YODO	10,4	9,9	12,3	7,5	16,3	16,5
PROPILENO, % en peso	44	50	49	46	40	39
V.I.	2,35	1,81	2,04	0,69	0,83	2,59

EJEMPLO 19

5 Este ejemplo ilustra el empleo de hidrogenofosforoditioato de 0,0-2,2-dimetiltrimetileno como un activador catalítico. Se utilizó la técnica de mezclado de los componentes catalíticos principales (es decir, EASC y  $\text{VOCl}_3$ ) en ausencia de los monómeros polimerizantes, para acentuar la diferencia entre el rendimiento relativamente pobre obtenido en ausencia del activador con aquel rendimiento significativamente superior obtenido con el empleo del activador.

10 En este ejemplo el procedimiento fue similar al del ejemplo 16 a excepción de la cantidad y forma de adición de los componentes catalíticos. El EASC (15 mmoles) y  $\text{VOCl}_3$  (3 mmoles) se mezclaron conjuntamente en un matraz separado en ausencia de los monómeros, y se envejeció durante 6 horas. Esta

15 premezcla o solución catalítica envejecida, se añadió entonces al reactor que ya contenía el disolvente hexano, los monómeros etileno y propileno, el ENB y el activador hidrogenofosforoditioato de 0,0-2,2-dimetiltrimetileno. La polimerización se llevó a cabo durante 30 minutos y se elaboró del modo usual.



El rendimiento fue de 66,5 g, el índice de yodo de 11,5, la viscosidad intrínseca de 2,02 y el porcentaje en peso de propileno de 42.

5 En un experimento similar, sin hidrógenofosforoditioato de 0,0-2,2-dimetiltrimetileno, en el cual el componente catalítico se envejeció solo durante 3 horas, el rendimiento fue solamente de 35,5 g, con un índice de yodo de 13,9, V.I. a 135°C de 4,07 y un contenido en propileno del 37 %.

EJEMPLOS 20-27

10 La capacidad de los presentes reguladores para reducir el peso molecular permite el empleo de niveles inferiores de  $\text{VOCl}_3$ , obteniéndose aún un polímero que es adecuado para aplicaciones de uso final como un caucho. El empleo de niveles inferiores de catalizador es también inherentemente más  
15 eficaz (definiéndose la eficacia como el número de gramos de polímero obtenido por gramo de catalizador  $\text{VOCl}_3$ ). Los reguladores empleados en esta invención son particularmente efectivos para realizar la eficacia a estos niveles inferiores de catalizador. Los datos confirmativos de todo esto se resumen en la  
20 Tabla IV, en donde R1 es 0,0-bis(4-metil-2-pentil)fosforoditioato de zinc y R4 es N,N-dibutilditioicarbamato de zinc.

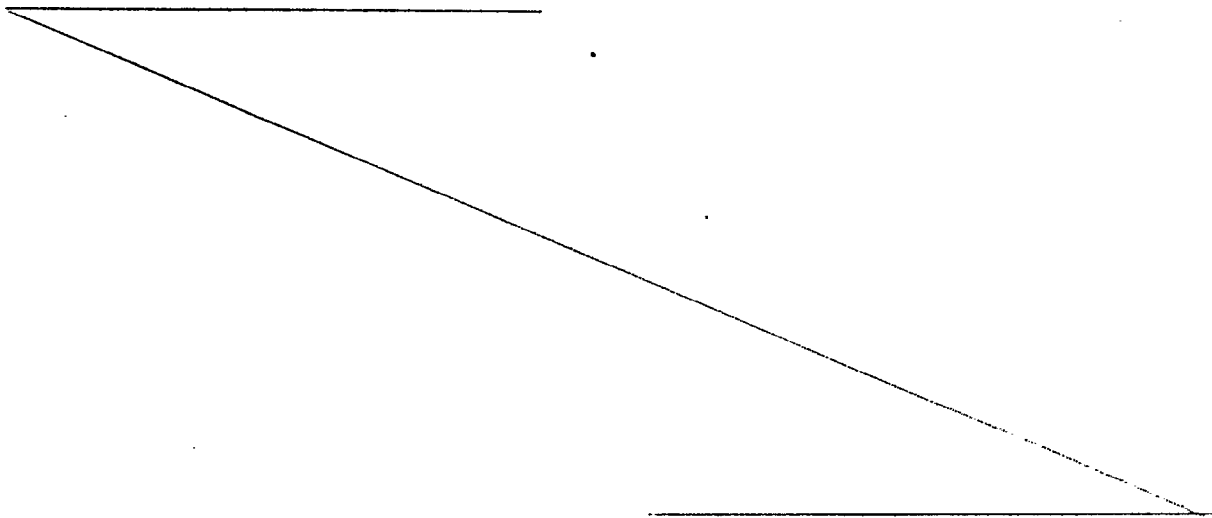
25 El procedimiento experimental empleado en estos ejemplos fue idéntico al del ejemplo 1 excepto que se variaron las cargas de catalizador, cocatalizador y dieno (ENB), como se indica en la Tabla IV.



TABLA IV

EFEECTO ACTIVANTE DE LOS REGULADORES

<u>Ejemplo:</u>	<u>20</u>	<u>21</u>	<u>22</u>	<u>23</u>	<u>24</u>	<u>25</u>	<u>26</u>	<u>27</u>
EASC (mmoles)	15	7,5	5	15	7,5	5	7,5	5
VOCl <sub>3</sub> (mmoles)	2,0	1,0	0,5	2,0	1,0	0,5	1,0	0,5
ENB (mls.) Carga inicial	8	5	4	8	5	4	5	4
10 min. carga	3	2	1,5	3	2	1,5	2	1,5
R1 (mmoles)	-	-	-	1,2	0,6	0,3	-	-
R4 (mmoles)	-	-	-	-	-	-	0,21	0,105
RENDIMIENTO, g	105,5	66,0	47,5	82,3	72,0	64,8	84,5	51,6
EFICACIA	305	381	548	238	415	748	487	596
V.I.	2,74	3,20	3,54	0,83	0,91	1,51	1,51	2,11
INDICE DE YODO (ENB)	14,7	13,4	8,6	16,3	15,8	7,0	7,8	11,3





EJEMPLOS 28, 29 y 30

Empleando un procedimiento similar al indicado en el ejemplo 1, se prepararon tres terpolímeros de etileno-propileno-ENB en un reactor más grande, de modo que se encontraba disponible una cantidad suficiente de polímero para una evaluación general de las propiedades de vulcanizado. Estos polímeros se prepararon con O,O-bis(4-metil-2-pentil)fosfoditioato de zinc (Regulador R1 en el ejemplo 28, Tabla V), N,N-dibutilditioicarbamato de zinc (Regulador R4 en el ejemplo 29, Tabla V) y un sistema catalítico de EASC modificado con hidrógeno/ $\text{VOCl}_3$  (ejemplo 30, Tabla V). Puesto que es deseable proporcionar estos terpolímeros en una forma de peso molecular relativamente elevado, en comparación con los ejemplos anteriores, se utiliza un nivel de catalizador mucho más bajo (es decir, concentración de  $\text{VOCl}_3$  de 0,13 mmoles por litro contra 1,1 mmoles por litro como en los ejemplos 1 a 18). Los ejemplos 28, 29 y 30 difieren también de los ejemplos anteriores en que los polímeros fueron aislados por floculación con vapor de agua en lugar de por floculación en alcohol. Para evaluar los polímeros en una formulación para bandas de rodadura de neumáticos de elevado rendimiento, se mezclaron 100 partes en peso de polímero con 40 partes de negro de humo (ASTM No. N-285), 5 partes de óxido de zinc, 1 parte de ácido esteárico, 1 parte de N-ciclohexil-2-benzotiazolsulfonamida y 2 partes de azufre. Los resultados de la evaluación se muestran en la Tabla V. Ambos terpolímeros, que utilizan los reguladores de la invención (ejemplos 28 y 29) exhibieron unas propiedades de curado rápido, proporcionando un buen curado en 10 minutos a 160°C.



TABLA V

MATERIAL PARA BANDAS DE RODADURA DE CUBIERTAS

Ejemplo:	<u>28</u>	<u>29</u>	<u>30</u>
	<u>Propiedades del polímero</u>		
5	<u>R1</u>	<u>R4</u>	<u>Hidrógeno</u>
	Regulador		
	I.V.	3,31	1,98
	Propileno, % en peso	42	46
	Viscosidad Mooney		1,91
	ML-4 a 100°C	94	99
	Indice de yodo	11,0	13,0
			12,5
10	<u>Propiedades del compuesto</u>		
	Reometro Monsanto		
	R <sub>max</sub>	130	114
	R <sub>min</sub>	20	8,5
	T <sub>15</sub>	4,0	4,3
	T <sub>90</sub>	28	31,5
			79
15	<u>Propiedades en curado</u>		
	<u>10 mins a 160°C</u>		
	Tracción, kg/cm <sup>2</sup>	268,1	119,7
	Módulo al 300 %, kg/cm <sup>2</sup>	76,3	69,3
	Alargamiento, %	560	390
	Dureza Shore "A"	65	63
			149,1
			58,8
			470
			64
	<u>30 mins a 160°C</u>		
20	Tracción, kg/cm <sup>2</sup>	200,9	168,7
	Módulo al 300 %, kg/cm <sup>2</sup>	149,8	128,1
	Alargamiento, %	320	340
	Dureza Shore "A"	68	68
			116,2
			128,1
			250
			68

EJEMPLOS 31 a 36

Algunos de los reguladores de esta invención son especialmente adecuados para la preparación de copolímeros líquidos que tienen pesos moleculares tan bajos como 1500 (V.I. 0,10 aproximadamente). La especificidad con respecto a los copolímeros líquidos depende de los componentes catalíticos particulares. Se obtienen resultados sobresalientes con oxicluro de vanadio y acetnilacetato de vanadio siendo este último el catalizador preferido junto con sesquicluro de alquil-



aluminio y fosforoditioato de zinc como reguladores del peso molecular.

Este ejemplo demuestra la síntesis de terpolímeros "líquidos" de etileno-propileno-ENB empleando 0,0-bis(4-metil-2-pentil)fosforoditioato de zinc como regulador. El reactor empleado fue equipado con un manómetro, termómetro, tubo de entrada de gases, agitador, empaquetadura de caucho para las inyecciones de líquidos y un serpentín de refrigeración interno unido a una fuente de refrigeración externa. En este reactor se introdujeron 2500 ml de n-hexano seco, 15 mmoles de sesquicloruro de etilaluminio (abreviado como EASC) como una solución al 25 % en peso en hexano, 1,35 ml de 0,0-bis(4-metil-2-pentil)fosforoditioato de zinc y 8 ml de 5-etilideno-2-norborneno (abreviado como ENB). Se alimentó gas propileno al reactor, a una presión interna de 2,1 kg/cm<sup>2</sup> relativos, a una temperatura de 30°C. La presión se incrementó entonces a 2,45 kg/cm<sup>2</sup> relativos con hidrógeno y por último se llevó a 3,5 kg/cm<sup>2</sup> relativos con etileno. A continuación, se añadieron 3 mmoles de oxidicloruro de vanadio como una solución al 10 % en volumen en hexano. Se añadieron al reactor 3 ml más de ENB 10 minutos después de la adición del oxitricloruro de vanadio. La reacción se dejó avanzar durante 30 minutos mientras se mantenía la temperatura en 30°C y la presión en 3,5 kg/cm<sup>2</sup> relativos alimentando etileno y propileno en una relación molar de 1/1. Después de 30 minutos, la polimerización se terminó por la adición de 2 ml de polipropilenglicol (peso molecular 2000 aproximadamente). A la solución polimérica se añadieron 1,5 g de anti oxidante 2,2'-metileno-bis(4-metil-6-t-butilfenol). El volumen de la solución se redujo entonces a unos 700 ml en total mediante técnicas de destilación en vacío. Este cemento de EPDM



líquido, concentrado, se lavó entonces con 500 ml de una solución acuosa de poliéterdiamina, para la separación del catalizador, siguiendo el procedimiento de la Patente USA 3.547.855, F.C. Loveless, de 15 de diciembre de 1.970. A la solución de lavado se añadió también una pequeña cantidad de HCl para asegurar un pH ácido. El restante disolvente hexano se evaporó entonces y el polímero se secó durante la noche bajo vacío a 60°C. Los datos analíticos obtenidos con este polímero se indican en la Tabla VI como ejemplo 31.

La repetición del ejemplo anterior sin el 0,0-bis-(4-metil-2-pentil)fosforoditioato de zinc, proporcionó un polímero de peso molecular mucho más elevado cuyos datos analíticos y de polimerización se indican como ejemplo 32 en la Tabla VI.

La repetición del ejemplo 31 sin la adición del hidrógeno pero en donde la carga inicial de propileno se efectuó a 2,31 kg/cm<sup>2</sup> relativos seguido por una alimentación de etileno a 3,5 kg/cm<sup>2</sup> relativos, proporcionó un polímero similar al del ejemplo 31 pero de un peso molecular ligeramente más elevado. En el ejemplo 33 de la Tabla VI, aparecen los datos para este polímero.

El ejemplo 34 es una repetición del ejemplo 31, en el cual se eliminaron el 0,0-bis(4-metil-2-pentil)fosforoditioato de zinc así como el hidrógeno. Las propiedades de este terpolímero se ofrecen en la Tabla VI.

Los ejemplos 35 y 36 ilustran el empleo de 0,0-bis-(4-metil-2-pentil)fosforoditioato de zinc en la preparación de copolímeros de etileno-propileno-diciclohexadieno (abreviado como DCPD) y etileno-propileno-1,4-hexadieno (abreviado como 1,4-H) respectivamente. El procedimiento fue idéntico al del



ejemplo 31 con la excepción del dieno. Los resultados se resumen en la Tabla VI.

TABLA VI

TERPOLIMEROS LIQUIDOS

<u>Ejemplo:</u>	<u>31</u>	<u>32</u>	<u>33</u>	<u>34</u>	<u>35</u>	<u>36</u>
DIENO	ENB	ENB	ENB	ENB	DCPD	1,4H
O,O-bis(4-metil-2-pentil)fosforoditioato de zinc (mmoles)	3	-	3	-	3	3
Hidrógeno, kg/cm <sup>2</sup> relativos	0,35	0,35	-	-	0,35	0,35
Rendimiento, g.	149	280	149	143	117	89
Propileno, % en peso	46	33	53	49	41	46
Indice de yodo	8,8	11,0	10,5	18,5	7,0	8,0
Viscosidad intrínseca	0,32	1,48	0,40	2,81	0,28	0,27
Viscosidad Mooney ML-4 a 100°C	-	43	-	>150	-	-
Peso molecular, M <sub>n</sub>	5.400	-	5.320	-	5.150	5.400
Viscosidad Brookfield a 60°C, poises	1.404	-	5.588	-	812	533

Estos ejemplos demuestran el empleo de acetilacetato de vanadio como catalizador preferido junto con sesquicloruro de aluminio y fosforoditioato de zinc como regulador del peso molecular. Este sistema es especialmente útil para la preparación de terpolímeros de peso molecular muy bajo.

Los ejemplos 37, 38 y 39 son terpolímeros líquidos de etileno-propileno-ENB preparados empleando el procedimiento del ejemplo 31, siendo la única diferencia el catalizador. El ejemplo 37 es el control, realizado sin hidrógeno y sin fosforoditioato de zinc. El ejemplo 38 se realizó empleando O,O-bis(4-metil-2-pentil)fosforoditioato de zinc como único regulador del peso molecular. El ejemplo 39 se realizó empleando la com-



binación de fosforoditioato de zinc e hidrógeno como regulador del peso molecular. Los ejemplos 40 y 41 son análogos a los ejemplos 37 y 38 con la excepción de no utilizar termonómeros. Los ejemplos 42 y 43 son análogos a los ejemplos 37 y 38 empleando diciticlopentadieno como termonómero.

Como puede observarse a partir de los datos de la Tabla VII, la combinación de acetnilacetato de vanadio y fosforoditioato de zinc es un regulador mucho más potente del peso molecular que la combinación de oxitricloruro de vanadio y fosforoditioato de zinc. Esto se refleja por las viscosidades intrínsecas y pesos moleculares que son aproximadamente un 50 % inferiores, y por las viscosidades Brookfield a 25°C que son significativamente inferiores a las viscosidades a 60°C (como en los ejemplos 31, 33, 35 y 36) de los polímeros preparados empleando oxitricloruro de vanadio como catalizador.

TABLA VII

TERPOLIMEROS LIQUIDOS

Ejemplo:	<u>37</u>	<u>38</u>	<u>39</u>	<u>40</u>	<u>41</u>	<u>42</u>	<u>43</u>
Dieno	ENB	ENB	ENB	-	-	DCPD	DCPD
0,0-bis(4-metil-2-pentil)fosforoditioato de zinc (mmoles)	-	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0
Hidrógeno, kg/cm <sup>2</sup> relativos	-	-	0,35	-	0,35	-	0,35
Rendimiento, g	70	80	70	90	84	78	66
Propileno, % en peso	31	39	33	41	33	26	28
Indice de yodo	25	12	27	-	-	13	16
V.I.	1,83	0,19	0,13	0,14	0,13	0,14	0,13
Peso molecular, M <sub>n</sub>	-	2.440	-	2.770	2.000	2.630	-
Viscosidad Brookfield a 25°C, poises	-	760	1.875	490	225	-	-

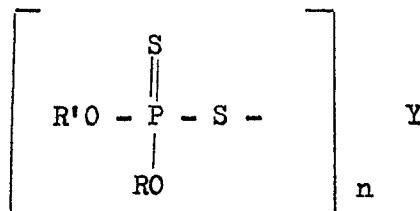


N O T A  
=====

5 Describa suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarse en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental. También se hace constar que el invento corresponde a una solicitud de patente presentada en Norteamérica con el nº 391.902 de 27 de agosto de 1.973, acogiéndose por lo tanto a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor, siendo lo que constituye la esencia del referido invento por lo que se solicita Patente de Invención por 20 años en España, sobre: PROCEDIMIENTO PARA LA COPOLIMERIZACIÓN DE ETILENO Y UNA ALFA-OLEFINA; caracterizándose por lo siguiente:

15 1.- Procedimiento para la copolimerización de etileno y una alfa-olefina, con o sin un dieno no conjugado copolimerizable, en solución en un disolvente orgánico inerte, en presencia de un catalizador de coordinación aniónico de sal de vanadio-haluro de alquilaluminio que es soluble en dicho disolvente; caracterizado porque dicha polimerización se lleva a cabo en presencia de un regulador del peso molecular del copolímero resultante, elegido del grupo consistente en

20 (a) un fosforoditioato de fórmula:

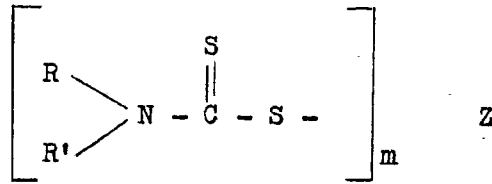


25 en la que R y R' son alquilo, cicloalquilo, arilo, aralquilo o están conectadas entre sí para formar una cadena polimetileno, Y es hidrógeno o un metal de los Grupos IB-VIIIIB, IIIA ó



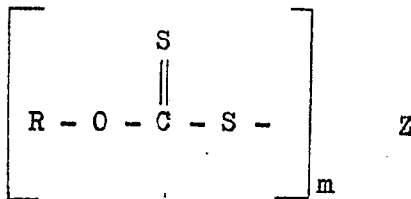
IVA y n es un número igual a la valencia de Y,

(b) un ditiocarbamato de fórmula:



5 en la que R y R' se definen como anteriormente, Z es un metal como antes se ha definido para Y y m es un número igual a la valencia de dicho metal, y

(c) un ditiocarbonato de fórmula:



10 en la que R, Z y m se definen como anteriormente.

10 2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque dicho copolímero es un copolímero binario saturado de etileno-propileno.

15 3.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque dicho copolímero es un terpolímero insaturado de etileno-propileno-dieno no conjugado.

4.- Procedimiento según la reivindicación 3, caracterizado porque dicho dieno se elige entre 5-etilideno-2-norborneno, dicitlopentadieno y 1,4-hexadieno.

20 5.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque dicha sal de vanadio se elige entre oxi tricloruro de vanadio y acetilacetato de vanadio.

6.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque dicho haluro de alquilaluminio se elige entre sesquicloruro de etilaluminio y cloruro de diisobutilaluminio.

25 7.- Procedimiento según la reivindicación 1, carac-



terizado porque dicho regulador se elige entre compuestos de zinc, níquel, cromo, cobre, hierro, plomo y cadmio.

5 8.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque dicho regulador es un fosforoditioato de fórmula (a).

9.- Procedimiento según la reivindicación 8, caracterizado porque Y se elige entre hidrógeno y zinc.

10 10.- Procedimiento según la reivindicación 8, caracterizado porque dicho fosforoditioato se elige entre O,O-bis-(4-metil-2-pentil)fosforoditioato de zinc, O,O-dietilfosforoditioato de níquel (II), O,O-dietilfosforoditioato de cromo (III), hidrógenofosforoditioato de O,O-2,2-dimetiltrimetileno, O,O-dietilhidrogenofosforoditioato y O,O-dietilfosforoditioato de zinc.

15 11.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque dicho regulador es un ditiocarbamato de fórmula (b).

20 12.- Procedimiento según la reivindicación 11, caracterizado porque dicho ditiocarbamato se elige entre N,N-dibutilditiocarbamato de zinc, N,N-dibutilditiocarbamato de cobre (II), N-n-octadecil-N-isopropilditiocarbamato de hierro (III), N-n-octadecil-N-isopropilditiocarbamato de plomo (II), N-n-octadecil-N-isopropilditiocarbamato de cromo (II) y N,N-dibutilditiocarbamato de cadmio.

25 13.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque dicho regulador es un ditiocarbonato de fórmula (c).

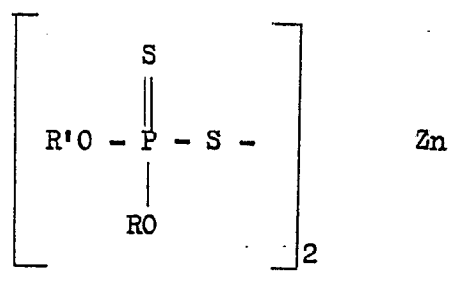
30 14.- Procedimiento según la reivindicación 13, caracterizado porque dicho ditiocarbonato es O-butilditiocarbonato de zinc.



5

15.- Procedimiento según las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque para preparar un copolímero de etileno y propileno, con o sin un dieno no conjugado copolimerizable, y que es líquido a temperatura ambiente, se ponen en contacto dichos monómeros en un disolvente orgánico inerte, con oxitricloruro de vanadio o acetilacetato de vanadio como catalizador y un sesquicloruro de alquilaluminio como co-catalizador, en presencia de un regulador de la polimerización que consiste en un fosforoditioato de zinc de fórmula:

10



en la que R y R' son grupos alquilo.

15

16.- Procedimiento según la reivindicación 15, caracterizado porque está también presente un regulador de hidrógeno.

17.- Procedimiento para la copolimerización de etileno y una alfa-olefina, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

Esta Memoria consta de 32 hojas escritas a máquina por una sola cara.

20

Madrid, 15 OCT. 1974

UNIROYAL, INC.

J. GÓMEZ ACEBO Y BODÉN

p. Firmado: L. Gascó Fernández

